

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-319128

(43)公開日 平成9年(1997)12月12日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/14	1 0 1		G 0 3 G 5/14	1 0 1 F
C 0 7 C 13/567		9734-4H	C 0 7 C 13/567	
69/76			69/76	A
G 0 3 G 5/05	1 0 4		G 0 3 G 5/05	1 0 4 B
5/06	3 1 4		5/06	3 1 4 B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-137299

(22)出願日 平成8年(1996)5月30日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 田所 薫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】

【課題】 下引層を有する機能分離型の電子写真感光体において、高感度であり、残留電位が小さく、繰り返し使用においてもこれらの特性の変動が少ない耐久性に優れた電子写真感光体を提供する。また、高感度であり、残留電位が小さく、繰り返し使用においてもこれらの特性の変動が少なく電子写真特性の耐久性に優れ、さらに機械的耐久性も良好であり、且つ生産性に優れた機能分離型の電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性基体上に電荷発生層、及び正孔輸送物質を含有する電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、導電性基体と電荷発生層との間にフルオレン化合物を含有する下引層を設ける。また、導電性基体上に電荷発生層及び電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体において、電荷発生層が少なくとも電荷発生物質、正孔輸送物質、電子輸送物質及び結着樹脂を含有し、該電子輸送物質としてフルオレン化合物を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基体上に電荷発生層、及び正孔輸送物質を含有する電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、導電性基体と電荷発生層との間にフルオレン化合物を含有する下引層を設けたことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 導電性基体上に電荷発生層及び電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体において、電荷発生層が少なくとも電荷発生物質、正孔輸送物質、電子輸送物質及び結着樹脂を含有し、該電子輸送物質がフルオレン化合物であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項3】 フルオレン化合物が下記一般式(1)で表される電子輸送物質であることを特徴とする請求項1または2記載の電子写真感光体。

【化1】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ はフルオロアルコキシカルボニル基を表し、 $m$ 、 $n$ は0から4の整数を表す。 $Z$ は、酸素原子、 $=C(X)(Y)$ または $=N(W)$ を表し、 $X$ 、 $Y$ は水素原子、シアノ基、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアルコキシカルボニル基、置換または無置換のアリールオキシカルボニル基、置換または無置換のヘテロ環基を表し、 $W$ は置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のヘテロ環基を表す。)

【請求項4】 電荷発生層における電荷発生物質の含有量が結着樹脂に対して0.1乃至40重量%であることを特徴とする請求項2または3記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真プロセスを用いた複写機、プリンター等に使用するのに適した電子写真感光体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真プロセスは、電子写真感光体表面を様に帯電させ、帯電された感光体表面に画像露光を施して感光体表面に画像状の静電潜像を形成し、その静電潜像をトナーなどの現像剤により現像して可視化することを基本原理としているものである。そのため、このプロセスに用いられる電子写真感光体には良好な帯電性と光照射による迅速な表面電位の減衰が必要となり、これらの特性を満足させるには、固体物性値である暗抵抗が高いこと、電荷担体生成のための量子効率がよいこと、及び電荷移動度が高いこと等を満足する物質が必要である。

【0003】従来、これらの物性値を満足するものとしてセレン、セレン-テルル合金、砒素セレン等の無機化合物を用いた電子写真感光体が採用され、多くの複写機で用いられてきた。しかしながら、これらの材料は毒性など環境面での問題があり、またアモルファス状態で用いられるため、例えば、熱、汚れ等により結晶化して特

性が劣化し易いなど、取扱いが厄介である。また、数10 $\mu$ mの膜厚に真空蒸着する必要があるためコストが高くなる等の欠点がある。

【0004】これらの欠点を改良するために、有機材料を用いた電子写真感光体の開発が積極的に行われ、その一部が実用化されている。そして、実用化されている有機電子写真感光体のほとんどは、導電性基体上に電荷発生機能を有する層(電荷発生層)と電荷輸送機能を有する層(電荷輸送層)とからなる感光層を設けた機能分離型の電子写真感光体であり、機能を分離することにより材料の選択幅も広がり、感度、繰返し安定性、機械的強度等の特性も向上し、複写機、プリンターなどに数多く搭載されるようになってきた。

【0005】しかし、このような有機電子写真感光体において、導電性基体上に直接感光層を設けた場合、導電性基体の欠陥、すなわち傷、不純物、腐食物といった表面欠陥が画像にそのまま反映し、黒ボチや白抜けという異常画像の原因となる場合が多い。特に機能分離型の電子写真感光体における電荷発生層は通常数 $\mu$ m以下の薄膜にする必要があり、導電性基体表面に欠陥があると電荷発生層に塗膜欠陥が生じ易く、また導電性基体と感光層との接着性が悪い場合も多く見られ、小さな感光層の傷から感光層全体が剥がれてしまうこともあり電子写真感光体の生産性を低下させている。

【0006】これらを防止する目的で、多くの有機電子写真感光体では導電性基体と感光層との間にバリアー層、接着層等としての下引層が設けられている。下引層は、主に絶縁性高分子材料がサブミクロンの膜厚の薄膜で設けられているものであるが、絶縁性であるため感度の低下、残留電位の増加などを引き起こし、また繰返し使用におけるこれら特性の変動が大きく耐久性に劣るという欠点を有している。

【0007】そこで、これらの欠点を除くために種々の方法が提案されており、下引層中に無機導電性フィラーを分散させる方法、イオン導電性高分子を下引層中に含有させる方法、アクセプター性の電子輸送物質を下引層中に含有させる方法などが知られている。

【0008】例えば、特公昭63-19869号公報には無機導電性フィラーとして酸化チタンや酸化スズなどを用いることが開示されているが、これらは下引層塗布液中に均一に分散させる必要があり、その分散液の調製やポットライフに技術的な困難を伴う。特開昭52-25638号公報や特開昭58-30757号公報にはイオン導電性高分子として、例えば、可溶性ナイロン、ポリアミド等を用いることが開示されているが、導電率が低いために上記欠点を解消するには至っていない。また、下引層中に含有させるアクセプター性の電子輸送物質としては、トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン等のアクセプター性化合物が用いられるが、これらは安全性に問題があり、また化合物の安定性、絶

緑性高分子材料に対する相溶性等が悪く、このような下引層を有する有機電子写真感光体では残留電位が増加するなどの問題がある。このように、下引層を設けた場合における、感度の低下、残留電位の増加、繰返し使用における耐久性の劣下などの欠点が未だ十分に解消されていないのが実情である。

【0009】また、機能分離型の電子写真感光体においては、電荷発生物質が電荷発生層中での電荷輸送機能を兼ねているが、正孔及び電子の両方を効率的に移動させることのできる電荷発生物質が少ないため、その移動距離を短くさせる必要があり、電荷発生層を薄膜にしている。さらに電子写真感光体の感度を向上させるためには、電荷発生層が光を効率良く吸収することが必要であり、電荷発生層中に電荷発生物質を大量に含有させるようにしている。

【0010】電荷発生層は一般的には電荷発生物質がバインダー樹脂中に分散された状態で形成されているが、大量な電荷発生物質をバインダー樹脂中に均一に分散した分散液を安定に保ち、且つその分散液により薄膜を欠陥なく形成させることはかなり困難であり、電荷発生層薄膜の形成は機能分離型の電子写真感光体製造の歩留に決定的な影響を与えており、さらに薄膜を形成するためには、導電性基体表面はかなり高いレベルの平滑性が要求され、これらにより電子写真感光体の生産性が低下し製造コストが増大している。また、電荷発生物質を大量に含有する電荷発生層薄膜は膜強度が弱く、このような電荷発生層を有する機能分離型の電子写真感光体は機械的耐久性に劣るという欠点がある。

【0011】一方、電子写真感光体の生産性を向上させるために電荷発生層を厚くして塗膜欠陥の無い電荷発生層を形成すると、電荷発生層中で正孔及び電子の両方を効率的に移動させることができず、感度が低くなり、また特に残留電位が大きく、さらに電子写真感光体の繰返し使用においてこれらの特性が変動し耐久性が低下するという不具合があり、また電子写真感光体の機械的耐久性を向上させるために電荷発生層中の電荷発生物質の量を少なくすると感度が低下するという不具合がある。

【0012】従来においては、高感度であり、残留電位が小さく、繰返し使用においてもこれらの特性の変動が少なく電子写真特性の耐久性に優れ、さらに機械的耐久性も良好であり、且つ生産性に優れた機能分離型の電子写真感光体を得ることが困難であった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の課題は上記のような問題点を解決し、下引層を有する機能分離型の電子写真感光体において、高感度であり、残留電位が小さく、繰返し使用においてもこれらの特性の変動が少ない耐久性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

【0014】また、本発明の課題は、高感度であり、残

留電位が小さく、繰返し使用においてもこれらの特性の変動が少なく電子写真特性の耐久性に優れ、さらに機械的耐久性も良好であり、且つ生産性に優れた機能分離型の電子写真感光体を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、導電性基体上に電荷発生層、及び正孔輸送物質を含有する電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、導電性基体と電荷発生層との間にフルオレン化合物を含有する下引層を設けたことを特徴とする電子写真感光体によって達成される。

【0016】また、本発明の上記課題は、導電性基体上に電荷発生層及び電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体において、電荷発生層が少なくとも電荷発生物質、正孔輸送物質、電子輸送物質及び結着樹脂を含有し、該電子輸送物質がフルオレン化合物であることを特徴とする電子写真感光体によって達成される。本発明において用いられるフルオレン化合物としては、下記一般式

(1)で表される化合物が特に好ましい。

【0017】

【化1】

【0018】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ はフルオロアルコキシカルボニル基を表し、 $m$ 、 $n$ は0から4の整数を表す。 $Z$ は、酸素原子、 $=C(X)(Y)$ または $=N(W)$ を表し、 $X$ 、 $Y$ は水素原子、シアノ基、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアルコキシカルボニル基、置換または無置換のアリールオキシカルボニル基、置換または無置換のヘテロ環基を表し、 $W$ は置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のヘテロ環基を表す。)

【0019】一般式(1)で示されるフルオレン化合物は電子輸送能を有しており、特に、このフルオレン化合物を下引層に含有させ、或いはこのフルオレン化合物を電荷発生物質、正孔輸送物質及び結着樹脂と共に電荷発生層に含有させることにより、高感度であり、残留電位が小さく、繰返し使用においてもこれらの特性の変動が少なく耐久性に優れた電子写真感光体を得ることができ、さらにこれに加えても良好であり、且つ生産性に優れた機能分離型の電子写真感光体を得ることができる。

【0020】上記一般式(1)におけるフルオロアルコキシカルボニル基としては、フッ素置換アルキル基を有するアルコキシカルボニル基のいずれでもよく、フッ素置換アルキル基としては、 $-CH_2CF_3$ 、 $-(CH_2)_2CF_3$ 、 $-(CH_2)_3CF_3$ 、 $-(CH_2)_4CF_3$ 、 $-CH_2CH_2F$ 、 $-(CH_2)_3CH_2F$ 、 $-CH_2CHF_2$ 、 $-(CF_2)_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CHF_2CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-(CH_2)_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2(CF_2)_2CF_3$ 、 $-CH_2(CF_2)_7CF_3$ などのフルオロアルキル基を挙げることができる。

【0021】置換または無置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など、及びこれらがフッ素原子や塩素原子などのハロゲン原子で置換されたトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などが例示できる。

【0022】アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが例示でき、またアリール基における置換基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などのハロゲン置換アルキル基、シアノ基などを挙

げることができる。  
【0023】アルコキシカルボニル基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、*iso*-プロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*iso*-ブチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-デシルオキシ基などのアルコキシ基を有するアルコキシカルボニル基を挙げることができ、またアルコキシカルボニル基における置換基としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などのハロゲン置換アルキル基などが例示できる。

【0024】アリールオキシカルボニル基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基を有するアリールオキシカルボニル基を挙げることができ、またアリールオキシカルボニル基における置換基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などのハロゲン置換アルキル基、シアノ基などが例示できる。

【0025】またヘテロ環基としては、チアゾール環、オキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環などのヘテロ環からなる基が挙げられ、ヘテロ環における置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基を含むアルコキシカルボニル基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基などのアルキル基により置換されたアミノ基、シアノ基、ニトロ基などが例示できる。フルオレン化合物の代表例としては表1-1から表1-10に示すものが挙げられるが、それらに限定されるものではない。

【0026】

【表1】

【0027】

【表2】

【0028】

【表3】

【0029】

【表4】

【0030】

【表5】

【0031】

【表6】

【0032】

【表7】

【0033】

【表8】

【0034】

【表9】

【0035】

【表10】

【0036】導電性基体上に電荷発生層、及び正孔輸送能を有するドナー性化合物を含有する電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、導電性基体と電荷発生層との間にフルオレン化合物を含有する下引層を設けた本発明の電子写真感光体を製造するには、結着樹脂およびフルオレン化合物を含有する溶液を導電性基体上に塗布し、乾燥させて下引層を形成し、次いで、その下引層上に電荷発生層および電荷輸送層を公知の方法により順次積層すればよい。

【0037】下引層に使用される結着樹脂は、特に限定されることはなく、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、弗化ビニリデン樹脂、シリコーン樹脂、繊維素系樹脂、シアノエチルアルラン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂等の付加重合型樹脂、重付加型樹脂、重縮合型樹脂、並びにこれらの繰返し単位のうち2つ以上を含む共重合体樹脂などが挙げられ、単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが出来る。

【0038】一般式(1)で示されるフルオレン化合物は多くの溶剤に可溶であるので、結着樹脂との兼ね合いで溶剤を適宜選択して使用することができる。その溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶剤、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ギ酸エチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、及びジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。

【0039】フルオレン化合物の含有量としては、結着樹脂に対して1~50重量%が好ましく、2~30重量%が特に好ましい。1重量%よりも少なくなるとその効

7

果が発揮されず、また50重量%を越えるようになると帯電性が劣るようになる。下引層の膜厚は0.1~2.0 $\mu$ mが好ましい。

【0040】本発明で使用される導電性基体としては、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス等の金属板、金属ドラムまたは金属箔、アルミニウム、酸化錫、ヨウ化銅等の薄膜を塗布したプラスチックフィルムあるいはガラスなどが挙げられる。

【0041】電荷発生層を下引層上に形成するには、電荷発生物質を結着樹脂に分散した分散液を下引層上に塗布して乾燥させるか、或いは電荷発生物質を下引層上に蒸着すればよい。電荷発生物質としては、ビスアゾ色素、トリスアゾ色素、フタロシアニン色素、キナクリドン色素、ペリレン色素、多環キノン色素、インジゴ色素、シアニン色素、ビリリウム色素、ビスベンズイミダゾール色素、インダンスロン色素、トリアリールメタン色素、チアジン色素、オキソジン色素、スクアリリウム色素、アントラキノン色素、キサンテン色素等の有機色素、セレン、セレン合金、硫化カドミウム、硫セレン化カドミウム、アモルファスシリコン等の無機化合物が挙げられ、結着樹脂と共に常いる場合には、電荷発生物質100重量部に対して結着樹脂を10~400重量部用いることが好ましく、特に25~100重量部用いることが好ましい。また、電荷発生層の膜厚は0.05~10 $\mu$ mが好ましく、特に0.1~2 $\mu$ mが好ましい。

【0042】また、電荷輸送層を電荷発生層上に形成するには、正孔輸送物質及び結着樹脂を含有する溶液を電荷発生層上に塗布して乾燥させればよい。正孔輸送物質としては、例えば、分子中にトリフェニルアミン部位を有する化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルメタン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、カルバゾール基を含む化合物、スチリル化合物、ブタジエン化合物、ポリシラン化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ヒレン-ホルマリン縮合物等のドナー性化合物を単独もしくは数種類混合して用いることができる。電荷輸送層における正孔輸送物質の含有量としては、結着樹脂100重量部に対して、正孔輸送物質25~400重量部が好ましく、特に50~200重量部が好ましい。また、電荷輸送層の膜厚は5~60 $\mu$ mが好ましく、特に10~30 $\mu$ mが好ましい。

【0043】また、電荷輸送層には必要に応じて添加剤を加えることができる。そのような添加剤としては、消泡剤、酸化防止剤、接着補助剤、可塑剤などを挙げることができる。

【0044】電荷発生層または電荷輸送層における結着樹脂としては、下引層に使用される結着樹脂として例示したものをを用いることができる。

【0045】下引層、電荷発生層または電荷輸送層は公知の塗布方法、例えば、ディッピングコート、カレン

8

ダーコート、キスコート、グラビアコート、ブレードコート、スプレーコート、スピンコート等で塗布することが出来る。

【0046】次に、導電性基体上に電荷発生層及び電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体において、電荷発生層が少なくとも電荷発生物質、正孔輸送物質、電子輸送物質及び結着樹脂を含有し、該電子輸送物質がフルオレン化合物であることを特徴とする本発明の電子写真感光体について説明する。

【0047】この電子写真感光体は、電荷発生層中に正孔を移動させることが出来る正孔輸送物質、および電子を移動させることが出来る電子輸送物質としてフルオレン化合物を含有しているため、光照射によって電荷発生物質に生じた正孔及び電子が電荷発生層中に留まることなく、帯電極性に応じてそれぞれ反対方向に迅速に移動することができ、高感度であり、残留電位が小さく、繰返し使用におけるこれらの特性の変動が少ないという優れた特性を示すものである。

【0048】また、正孔及び電子が電荷発生層中を帯電極性に応じてそれぞれ反対方向に迅速に移動することができるため、電荷発生層を比較的厚膜にすることができ、導電性基体上に欠陥の無い電荷発生層を形成し易く、また導電性基体表面も従来の機能分離型電子写真感光体における導電性基体表面ほどの高いレベルの平滑性が必要ないことなどから、電子写真感光体の生産性が上がり製造コストを低くすることができる。

【0049】さらに、この電子写真感光体においては、感度を低下させることなく、電荷発生層における電荷発生物質の含有量を従来の機能分離型電子写真感光体の電荷発生層における含有量に比べて少なくすることができ、それにより電子写真感光体の機械的耐久性も向上させることができる。電荷発生層における電荷発生物質の含有量としては、結着樹脂に対して0.1~40重量%が好ましく、特に0.3~25重量%が好ましい。0.1重量%よりも少なくなると十分な感度が得られず、40重量%を越えるようになると電荷発生層が脆くなり電子写真感光体の機械的耐久性が低下するようになる。

【0050】上記本発明の電子写真感光体を製造するには、電荷発生物質、正孔輸送物質、結着樹脂および電子輸送物質としてのフルオレン化合物を含有する分散溶液を導電性基体上に塗布し乾燥させて電荷発生層を形成し、次いで、その電荷発生層上に電荷輸送層を公知の方法により積層すればよい。

【0051】電荷発生物質としては、前記した有機色素や無機化合物を単独もしくは数種類混合して使用することができ、また正孔輸送物質としては、前記したドナー性化合物を単独もしくは数種類混合して使用することができる。

【0052】正孔輸送物質は電荷発生層の全組成物に対して20重量%以上用いることが好ましい。

【0053】フルオレン化合物としては、前記一般式(1)で示されるフルオレン化合物が好ましく、それらを単独もしくは数種類混合して使用することができる。

【0054】フルオレン化合物は電荷発生層の全組成物に対して1~40重量%用いることが好ましい。

【0055】また、結着樹脂としては、ブチラール樹脂、アクリル樹脂、セルロース系樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂、弗化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂フェノール樹脂等の付加重合型樹脂、重付加型樹脂、重縮合型樹脂、並びにこれらの繰返し単位のうち2つ以上を含む共重合体樹脂、例えば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、弗化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体等を使用することができる。結着樹脂は電荷発生層の全組成物に対して30~70重量%用いることが好ましい。また、電荷発生層の膜厚としては、0.5~50  $\mu\text{m}$  が好ましく、特に1.0~20  $\mu\text{m}$  が好ましい。

【0056】電荷発生層上に積層する電荷輸送層は少なくとも電荷輸送物質及び結着樹脂からなり、必要に応じて添加剤を加えてもよい。電荷輸送物質としては、正孔輸送物質あるいは電子輸送物質のいずれをも使用することができる。

【0057】正孔輸送物質としては前記したドナー性化合物を単独もしくは数種類混合して使用することができる。また、電子輸送物質としては前記一般式(1)で示されるフルオレン化合物の他に、例えば、キノン系化合物、キノン系化合物のビニリデンジニトリル化合物、フルオレノン系化合物、フルオレノン系化合物のビニリデンジニトリル化合物、カルボン酸エステル基を有する $\pi$ 電子系化合物、シアノ基を有する $\pi$ 電子系化合物、ニトロ基を有する $\pi$ 電子系化合物などのアクセプター性化合物を使用することができる。

【0058】さらに、電荷輸送層の結着樹脂としてはポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、スチレン樹脂など上記電荷発生層の結着樹脂として例示したものを使用することができる。電荷輸送層における電荷輸送物質の含有量としては、結着樹脂100重量部に対して電荷輸送物質を25~400重量部用いることが好ましく、特に50~200重量部用いることが好ましい。また、電荷輸送層の膜厚としては5~60  $\mu\text{m}$  が好ましく、特に10~30  $\mu\text{m}$  が好ましい。また、電荷輸送層には、必要に応じて添加剤として消泡剤、酸化防止剤、接着補助剤、可塑剤などを加えることができる。

【0059】導電性基体としては、前記したものをを用いることができ、更に導電性基体と電荷発生層との間には必要に応じて下引層、接着層、バリアー層などを設けてもよい。電荷発生層または電荷輸送層、或いは下引層、接着層、バリアー層などは公知の塗布方法、例えば、デ

ィッピングコーター、カレンダーコーター、キスコーター、グラビアコーター、ブレードコーター、スプレーコーター、スピンコーター等で塗布することが出来る。

【0060】

【実施例】以下に本発明を実施例により説明するが、これにより本発明が限定されるものではない。

【0061】実施例1

フルオレン化合物(表1の例示化合物No. 63) 1 g、ナイロン樹脂(CM8000、東レ社製) 5 gをエチルアルコール94 gに溶解し、アルミニウムを1000 Åの厚さに蒸着した厚さ75  $\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム上にドクターブレードにて塗布し乾燥させて膜厚が0.5  $\mu\text{m}$ の下引層を設けた。次に下記構造式P-1のビスアゾ顔料1 gをブチラール樹脂(エスレックBL-S、積水化学社製)の5重量%テトラヒドロフラン溶液10 gおよびテトラヒドロフラン9 gと共にボールミリングし、ミリング後テトラヒドロフランを加え、固形分が2重量%になるように希釈し、下引層上にドクターブレードにて塗布し、乾燥させて膜厚が1.0  $\mu\text{m}$ の電荷発生層を設けた。

【0062】

【化2】

【0063】次に下記構造式D-1で示される正孔輸送物質6 g、ポリカーボネートZ(帝人化成社製) 9 g、シリコンオイル(KF50、信越化学社製) 0.009 gをテトラヒドロフラン85 gに溶解し、電荷発生層上に塗布し、乾燥させて膜厚が20  $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を設け、導電性基体上に下引層、電荷発生層、電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体を作製した。

【0064】

【化3】

【0065】実施例2

実施例1において、フルオレン化合物として表1の例示化合物No. 33を用いた以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0066】実施例3

実施例1において、フルオレン化合物として表1の例示化合物No. 63を用い、電荷発生層としてX型無金属フタロシアニン(Fastogen Blue 8120BS、大日本インキ社製)を用いた以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0067】比較例1

下引層を設けない以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0068】このようにして作製した電子写真感光体に川口電機社製の静電複写紙試験装置(SP-428)を用い、-6KVでコロナ放電を20秒間行なって帯電し、さらに20秒間暗減衰させ、その後感光体表面の照度が20ルクスになるようにしてタングステン光を30秒間照射した。以上の条件で連続500回の測定を行

11

ない、20秒間帯電後の表面電位 $V_s$  (V)、20秒間暗減衰後の表面電位 $V_0$  (V)、 $V_0$ が $1/10$ になるのに要する露光量 $E_{1/10}$  (ルクス・秒) 及び30秒間露光後の表面電位 $V_{30}$  (V) を測定した。測定結果を表1に示す。

【0069】

【表11】

【0070】表11から明らかなように、実施例の電子写真感光体は、比較例の電子写真感光体に比べ、感度に優れ、また電子写真感光体の繰り返し使用における残留電位が小さく、また感度の低下も少ないものである。

【0071】実施例4

X型無金属フタロシアニン (Fastogen Blue 8120BS、大日本インキ社製) 0.3gをポリカーボネートZ (帝人化成社製) の10重量%テトラヒドロフラン溶液30g、前記構造式D-1で示される正孔輸送物質0.6g及びフルオレン化合物 (表1の例示化合物No. 63) 0.6gと共にボールミリングして調製したミルベースにテトラヒドロフランを加え、攪拌して6重量%の塗布液を調製し、アルミニウムを100Åの厚さに蒸着した厚さ75 $\mu$ mのポリエステルフィルム上にドクターブレードにて塗布し、乾燥させて膜厚が5 $\mu$ mの電荷発生層を設けた。

【0072】次いで、前記構造式D-1で示される正孔輸送物質2g、ポリカーボネートZ (帝人化成社製) 3g及びフェニルメチルポリシロキサン (KF50、信越化学社製) 0.002gをテトラヒドロフラン20gに溶解して塗布液を調製し、電荷発生層上にドクターブレードにて塗布し、乾燥させて膜厚が18 $\mu$ mの電荷輸送層を積層し、電子写真感光体を作製した。

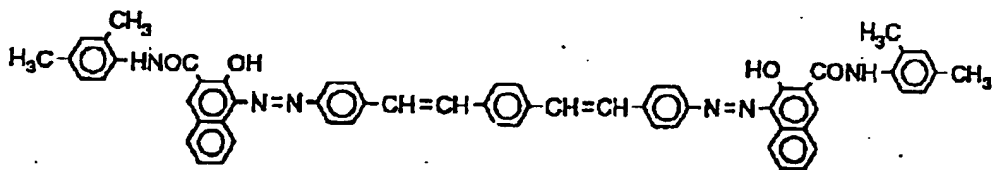
【0073】実施例5

実施例4において、フルオレン化合物として表1の例示化合物No. 33を用いた以外は実施例4と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0074】比較例2

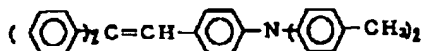
電荷発生層から構造式D-1で示される正孔輸送物質及びフルオレン化合物を除いた以外は実施例4と同様にして電子写真感光体を作製した。

P-1



【化3】

D-1



※【表1】

12

\*【0075】このようにして作製した電子写真感光体に川口電機社製の静電複写紙試験装置 (SP-428) を用い、+6KVでコロナ放電を20秒間行なって帯電し、さらに20秒間暗減衰させ、その後感光体表面の照度が20ルクスになるようにしてタングステン光を30秒間照射した。以上の条件で連続100回の測定を行ない、20秒間帯電後の表面電位 $V_s$  (V)、20秒間暗減衰後の表面電位 $V_0$  (V)、 $V_0$ が $1/2$ になるのに要する露光量 $E_{1/2}$  (ルクス・秒)、 $V_0$ が $1/10$ になるのに要する露光量 $E_{1/10}$  (ルクス・秒) 及び30秒間露光後の表面電位 $V_{30}$  (V) を測定した。測定結果を表3に示す。

【0076】

【表12】

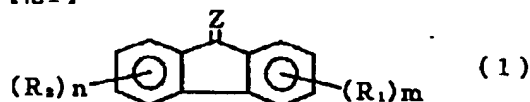
【0077】表12から明らかなように、実施例の電子写真感光体は、比較例の電子写真感光体に比べ、感度が高く、残留電位が小さく、また電子写真感光体の繰り返し使用においても感度が低下せず、また残留電位も小さいものである。

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、下引層を有する機能分離型の電子写真感光体において、高感度であり、残留電位が小さく、繰り返し使用においてもこれらの特性の変動が少ない耐久性に優れた電子写真感光体を得ることができる。

【0079】また、本発明によれば、高感度であり、残留電位が小さく、繰り返し使用においてもこれらの特性の変動が少なく電子写真特性の耐久性に優れ、さらに機械的耐久性も良好であり、且つ生産性に優れた機能分離型の電子写真感光体を得ることができる。

【化1】



【化2】

表 1-1

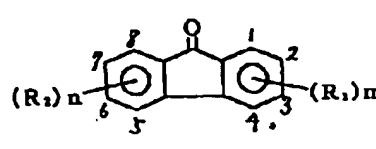
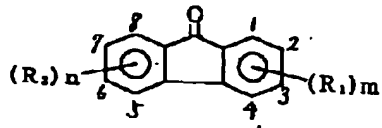
				
化合物 No.	R <sub>1</sub>	m	R <sub>2</sub>	n
1	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0
2	2-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0
3	4-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0
4	1-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0
5	2-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0
6	4-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> F	1	H	0
7	1-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> F	1	H	0
8	2-COOCH <sub>2</sub> CHF <sub>3</sub>	1	H	0
9	4-COO(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0
10	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0
11	2-COOCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	H	0
12	4-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0
13	1-COOCH <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0
14	1-COOCH <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0
15	4-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0
16	2-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	5-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1
17	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	7-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1
18	2,3-di(COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )	2	H	0
19	2-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1	5-COO- (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1

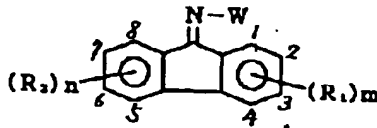
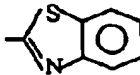
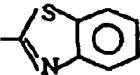
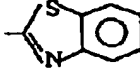
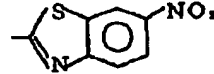

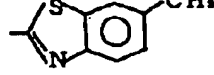
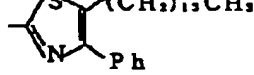


表 1-2<sup>15</sup>

				
化合物 No.	R <sub>1</sub>	m	R <sub>2</sub>	n
20	1-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	7-COO- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1
21	2,3-di[COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ]	2	H	0
22	2-COO(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	5-COO- (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1
23	1-COO(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	7-COO- (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1
24	2,3-di[COO(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ]	2	H	0
25	2-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	5-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1
26	1-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	7-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1
27	2,3-di[COO- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ]	2	H	0
28	2-COOCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	5-COOCH <sub>2</sub> - (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1
29	2-COOCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	5-COOCH <sub>2</sub> - (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1
30	2,3-di[COO- CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ]	2	H	0

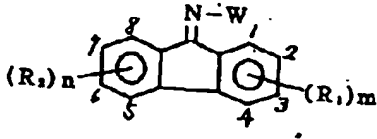
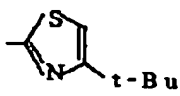
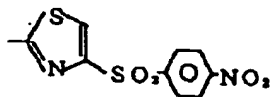
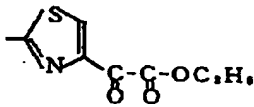
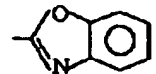
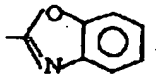

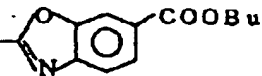
【表3】

表 1-3

					
化合物 No.	R <sub>1</sub>	m	R <sub>2</sub>	n	W
31	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
32	2-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
33	4-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
34	1-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
35	2-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
36	4-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> F	1	H	0	
37	1-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> F	1	H	0	

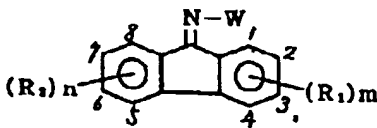
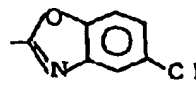

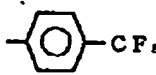
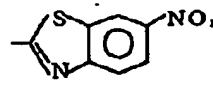
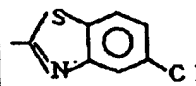
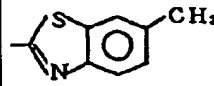
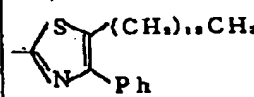
【表4】

19  
 表1-4

					
化合物 No.	R <sub>1</sub>	m	R <sub>2</sub>	n	W
38	2-COOCH <sub>2</sub> CHF <sub>3</sub>	1	H	0	
39	4-COO(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
40	1-COOCH <sub>2</sub> - CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
41	2-COOCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	H	0	
42	4-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
43	1-COOCH <sub>2</sub> - (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
44	2-COOCH <sub>2</sub> - (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	

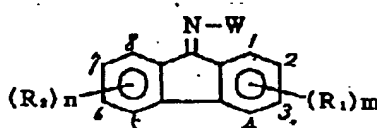
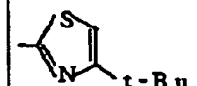
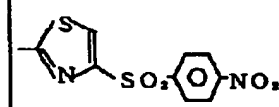
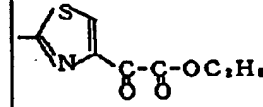
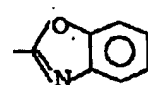
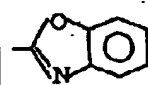
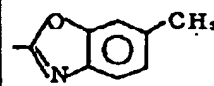
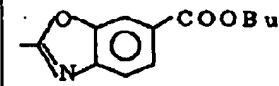
【表5】

表 1-5

					
化合物 No.	R <sub>1</sub>	m	R <sub>2</sub>	n	W
45	4-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
46	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
47	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
48	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
49	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
50	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
51	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
52	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	

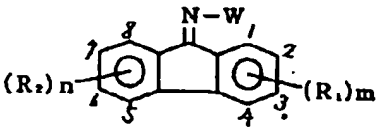
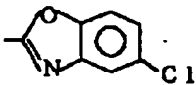
【表6】

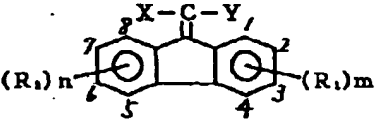
表 1-6

					
化合物 No.	R <sub>1</sub>	m	R <sub>2</sub>	n	W
53	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
54	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
55	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
56	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
57	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
58	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	
59	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	

【表7】

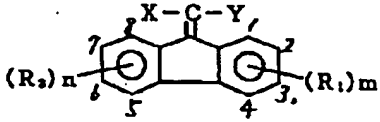

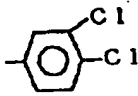
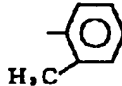
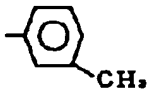
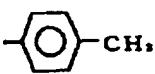
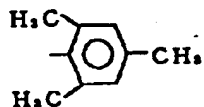
表 1-7 <sup>25</sup>

					
化合物 No.	R <sub>1</sub>	m	R <sub>2</sub>	n	W
60	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	

						
化合物 No.	R <sub>1</sub>	m	R <sub>2</sub>	n	X	Y
61	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	CN
62	2-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	CN
63	4-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	CN
64	1-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	COOCH <sub>3</sub>
65	2-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
66	4-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> F	1	H	0	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
67	1-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> F	1	H	0	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
68	2-COOCH <sub>2</sub> CHP <sub>2</sub>	1	H	0	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
69	4-COO(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>

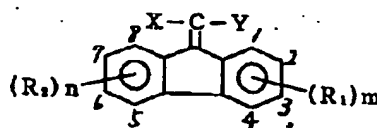
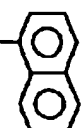
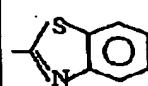
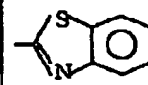
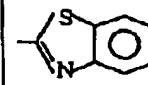
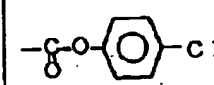
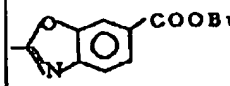
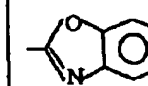
【表8】

表 1-8 27

						
化合物 No.	R <sub>1</sub>	m	R <sub>2</sub>	n	X	Y
70	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> - CHFCF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
71	2-COOCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	H	0	CN	
72	4-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
73	1-COOCH <sub>2</sub> - (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
74	2-COOCH <sub>2</sub> - (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
75	4-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
76	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
77	2-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
78	4-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

【表9】

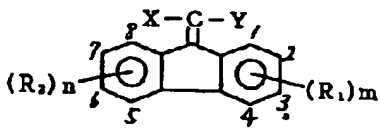
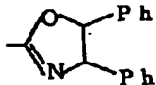
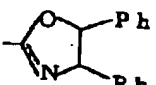
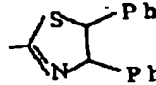

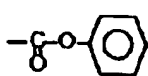
表 1-9<sup>29</sup>

						
化合物 No.	R <sub>1</sub>	m	R <sub>2</sub>	n	X	Y
79	1-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
80	1-COOCH <sub>2</sub> - (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
81	1-COOCH <sub>2</sub> - (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
82	1-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> F	1	H	0	CN	
83	2-COOCH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	1	H	0	CN	
84	4-COO(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
85	1-COOCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> - CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	

【表10】



表1-10

						
化合物 No.	R <sub>1</sub>	m	R <sub>2</sub>	n	X	Y
86	2-COOCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	H	0	CN	
87	4-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
88	1-COOCH <sub>2</sub> - (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
89	2-COOCH <sub>2</sub> - (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	
90	4-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1	H	0	CN	

【表11】

		V <sub>s</sub>	V <sub>o</sub>	V <sub>so</sub>	E <sub>1/10</sub>
実施例1	1回目	1420	1100	0	2.4
	500回目	1390	890	21	3.0
実施例2	1回目	1880	1090	0	2.7
	500回目	1270	900	24	3.1
実施例3	1回目	1500	1200	0	2.3
	500回目	1400	990	19	2.9
比較例1	1回目	1320	1050	0	3.9
	500回目	1170	820	35	5.6

【表12】

33

		V <sub>s</sub>	V <sub>e</sub>	V <sub>10</sub>	E <sub>1/1</sub>	E <sub>1/10</sub>
実施例4	1回目	1350	980	30	2.2	3.0
	100回目	1190	820	45	3.3	4.2
実施例5	1回目	1480	980	68	3.0	3.6
	100回目	1220	860	75	4.0	4.4
比較例2	1回目	1510	1050	160	3.5	5.9
	100回目	1390	900	186	4.2	6.6

---

 フロントページの続き
(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

G03G 5/06

// C07D 263/56

277/42

277/82

識別記号

319

庁内整理番号

FI

G03G 5/06

C07D 263/56

277/42

277/82

技術表示箇所

319